

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-324545

(P2002-324545A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 7
H 0 1 G 9/00		H 0 1 G 9/00	5 H 0 2 9
9/038		H 0 1 M 4/48	5 H 0 5 0
9/058		4/64	A
H 0 1 M 4/48		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-39395(P2002-39395)

(22)出願日 平成14年2月18日(2002.2.18)

(31)優先権主張番号 特願2001-45991(P2001-45991)

(32)優先日 平成13年2月22日(2001.2.22)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 阿部 浩史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

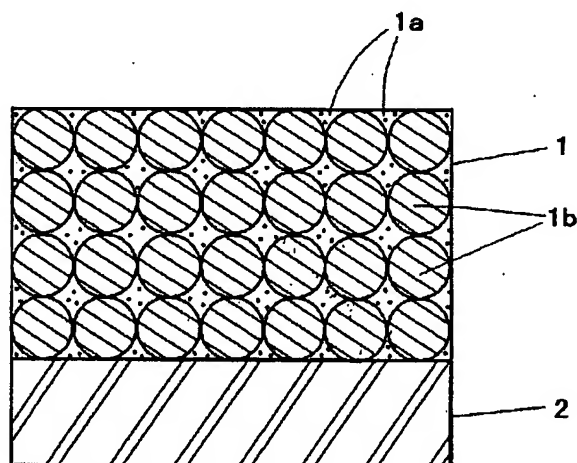
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学素子用電極および電気化学素子

(57)【要約】

【課題】 バインダーを添加しなくても、活物質層と金属箔などの集電体との結着性が優れ、かつ大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子用電極を提供し、また、その電極を用いて大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子を提供する。

【解決手段】 金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を、集電体の少なくとも一方の面に5～50μmの平均厚さで形成することによって、電気化学素子用電極を構成し、また、その電極とその対極と電解質とを用いて電気化学素子を構成する。上記金属酸化物としては周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属元素の酸化物が好ましく、導電性物質としては炭素材料が好ましく、集電体としては厚さ5～50μmの金属箔が好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を、集電体の少なくとも一方の面に5～50 $\mu$ mの平均厚さで形成したことを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項2】 金属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物ペーストを集電体に塗布し、加熱処理することにより得られた金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を、集電体の少なくとも一方の面に5～50 $\mu$ mの平均厚さで形成したことを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項3】 前記金属酸化物が周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属元素の酸化物または複合酸化物である請求項1または2記載の電気化学素子用電極。

【請求項4】 前記導電性物質が炭素材料である請求項1～3のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項5】 前記集電体として厚さ5～50 $\mu$ mの金属箔を用いた請求項1～4のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の電気化学素子用電極とその対極と電解質とを有することを特徴とする電気化学素子。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の電気化学素子用電極からなる正極と、その対極である負極と、有機電解液とを有することを特徴とする電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池や電気化学キャパシタなどの電気化学素子に用いられる電極と、その電極を用いた電気化学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球の環境問題などから、エンジン駆動であるガソリン車やディーゼル車に代わってモーター駆動である電気自動車、あるいはモーターとエンジンの両方を搭載したハイブリッド車への期待が高まっている。これらの電気自動車やハイブリッド車ではモーターを駆動させるための電源として電池が使われる。

【0003】電気自動車に使われる電池は重量や体積が非常に大きく、コスト的な面も踏まえれば、繰り返し使用できる充電型の電池、すなわち、二次電池が好ましい。このような二次電池としては、例えば、鉛電池、ニッケル・カドミウム（ニカド）電池、ニッケル水素電池などが挙げられ、これらの二次電池は伝導性の高い酸性またはアルカリ性の水系電解液を用いているため、高い電流を取り出すことができる。

【0004】しかしながら、水系電解液を用いた二次電池は、前記の特長を有するものの水の電気分解電圧が

1.23Vであるため、単セルからはそれ以上の高い電

圧を得ることができない。しかるに、電気自動車の電源としては200V前後の高電圧が必要であることから、そのような高電圧を得るためには多くの電池を直列に接続しなければならず、したがって、小型・軽量化に際して極めて不利である。

【0005】高電圧型の二次電池としては、有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池が知られている。このリチウムイオン二次電池では、分解電圧の高い有機溶媒を電解液溶媒としているため、最も卑な電位を示すリチウム（イオン）を反応媒体とすれば3V以上の電位を示す電池を提供することが可能である。現在市販されているリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵および脱離が可能な炭素を負極活性物質とし、コバルトとリチウムの酸化物であるコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）を正極活性物質として用いるものが主流であり、電解液としては、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）などのリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状炭酸エステルやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステルとの混合溶媒に溶解したものが用いられている。そして、これらの正負極と電解液から構成されたリチウムイオン二次電池は平均作動電圧として3.6Vを示す。

【0006】しかしながら、前記リチウムイオン二次電池は、電圧が高いためニカド電池やニッケル水素電池など水系電解液を用いた二次電池よりもエネルギー密度は高いものの、イオン伝導性の低い有機溶媒を電解液溶媒としているため出力特性に劣るという問題があった。そのため、電極の薄膜化や電解液の改良などにより高出力化が進められているが、電気自動車用の電源としては300Aクラスの瞬間電流が必要とされるため、電極の薄膜化などだけでは充分に対応することができないという問題があった。

【0007】そこで、電池に代わる電源として、電気二重層を利用したキャパシタが注目されはじめてきた。この電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を正負極とし、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に四フッ化ホウ素の四級アンモニウム塩を溶解したものを電解液とした構成であり、電極表面と電解液との界面に生じる電気二重層を静電容量として蓄電する電源であるため、電池のような酸化還元反応を起こさず、それ故、高い電流を取り出すことが可能であるとともに、サイクル劣化がないという長所を有している。

【0008】しかしながら、電気二重層キャパシタは、上記のような静電容量をエネルギーとしているため、電池に比べてエネルギー密度が非常に低く（ $<2\text{Wh/kg}$ ）、したがって、自動車の電源とするには、電池以上に多くのキャパシタが必要となり、電気二重層キャパシタだけでの使用では実現が困難であった。

【0009】そこで、大電流を取り出すことが可能な静電容量と、高いエネルギー密度を持つ電気化学的な酸化

還元反応によるレドックス容量とを併せ持った電気化学素子として、いわゆる電気化学キャパシタが提案されている。この電気化学キャパシタでは、電解液として有機電解液を用い、リチウムイオンを反応媒体とした場合は、高出力で高エネルギー密度を有した電気化学素子とすることができる。ただし、この場合は、電気二重層キャパシタとは異なり、電極は正負極同一のものではなく、前記リチウムイオン二次電池の場合とほぼ同様の電極構成となる。

【0010】そして、その電極の作製にあたっては、基本的にリチウムイオン二次電池の場合と同様の方法が採用されている。すなわち、高分子化合物からなるバインダー、例えばポリフッ化ビニリデンなどからなるバインダーを有機溶剤に溶解したバインダー液に、炭素やコバルト酸リチウムなどの活物質を加えて混合し、得られた活物質含有ペーストを金属箔の少なくとも一方の面に塗布し、加熱乾燥して活物質層を形成することによりシート形の電極としている。

【0011】この電極において、出力特性を向上させるためには、金属箔の表面に形成される活物質層の厚さをできるだけ薄くすることが好ましい。しかしながら、現在採用されているロールコーターやドクターブレードあるいはロールアブリケーターなどによる塗布方法では、現状以上の薄膜化は困難である。これは、前記活物質含有ペーストが比較的粘度の高いスラリー状であるため、薄膜化するためにロール間のクリアランスを狭めると、金属箔の表面に活物質含有ペーストが十分に塗布できず、形成される活物質層を均一な厚さに管理することができないからである。

【0012】そこで、薄膜化を可能にするため、バインダーを添加しないで粘度の低い塗液を調製し、それを金属箔に塗布することも考え得るが、バインダーが添加されていないために、金属箔と活物質層との間の結着性や活物質間の結着性が充分に得られず、その結果、活物質層が金属箔から容易に剥離してしまうため、これらの電極の巻取工程や積層工程などを経て電池を製造することは極めて困難である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、バインダーを添加しなくても活物質層と金属箔との結着性が優れ、かつ大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子用電極を提供し、また、その電極を用いて大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を、集電体の少なくとも一方の面に5～50 $\mu$ mの平均厚さで形成することによって、電気化学素子用電極を構成し、また、その電極と対

極と電解質とを用いて電気化学素子を構成することにより、前記課題を解決したものである。

【0015】上記電気化学素子用電極において、集電体の少なくとも一方の面に形成した金属酸化物と導電性物質との複合体層は、該電気化学素子用電極の活物質層としての作用をするものであるが、この活物質層としての複合体層は、例えば、金属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物ペーストを集電体に塗布し、加熱処理することによって形成される。すなわち、金属酸化物のコロイド液と導電性物質との混合によって導電性物質の表面を金属酸化物が被覆し、さらにこの混合物ペーストを集電体に塗布した後に加熱処理することによって、導電性物質の表面に金属酸化物が強固に固着するとともに、金属酸化物同士が結合して連続膜となり、金属酸化物の内部に導電性物質が分散された状態で存在する金属酸化物と導電性物質との複合体層が形成される。この複合体層は、電極における活物質層として作用するだけでなく、集電体との界面に存在する金属酸化物が集電体にも強固に粘着することにより、バインダーを含有させなくても活物質層としての複合体層と集電体との間の結着性が確保され、集電体と活物質層としての金属酸化物と導電性物質との複合体層とが一体化された電極を構成することができる。

【0016】このように金属酸化物が粘結作用を発揮するので、集電体に複合体層を形成するにあたっては、金属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物ペーストを用いるが、通常は、別途バインダー成分を含有させないので、粘度の低い混合物ペーストが得られる。そのため、混合物ペーストを薄くかつ均一に塗布することが可能になり、高出力化が可能な電気化学素子を構成するのに適した電極を得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、金属酸化物としては、周期表（ただし長周期型の周期表）の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲に属する金属元素の酸化物または複合酸化物が好適に用いられる。その具体例としては、例えば、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、Cd、ランタノイド、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hgなどの酸化物が挙げられ、特にV、Cr、Mn、Fe、Co、Niなどの周期表の第4周期の第5族から第10族の範囲に属する金属元素の酸化物やそれらの金属と他の金属の少なくとも1種とを含む複合酸化物などが好ましい。

【0018】導電性物質としては、金属材料や炭素材料など導電性を有するものであれば特に限定されることはないが、特に炭素材料が好ましく、その炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラックや天然

黒鉛、人造黒鉛、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素粉末が好適に用いられる。

【0019】本発明において用いる集電体は、金属箔、金属網、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金属発泡体などの多孔性金属板、カーボンシートなどを例示することができるが、それらの中でも金属箔が好ましく、その平均表面粗さが0.1~2 $\mu\text{m}$ であるものが好ましい。これは、金属箔を用いることにより、活物質層としての金属酸化物と導電性物質との複合体層と集電体との結着性をより強固にできるからであり、また、その平均表面粗さを0.1 $\mu\text{m}$ 以上にすることにより、金属酸化物の金属箔への結着作用を有効に発揮させ、平均表面粗さを2 $\mu\text{m}$ 以下にすることにより、活物質層としての前記複合体層の厚さむらを生じにくくさせることができる。なお、本発明において、この金属箔の平均表面粗さは、平均面から高さ方向(Z方向)に測定した高低差の平均を意味し、本発明ではレーザー顕微鏡で表面粗さを測定する。

【0020】上記金属箔の材質としては、例えば、銅、チタン、アルミニウム、ニッケル、鉄などの金属元素やステンレス鋼などに代表される前記元素の合金などを例示することができる。

【0021】本発明において、前記金属箔の厚さや大きさは、作製する電極の大きさに応じて適宜選択されるので、特に限定されることはないが、電極の強度や導電性を考慮すると、通常は厚さが5~50 $\mu\text{m}$ の金属箔が好適に用いられる。

【0022】前記金属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物ペーストは、例えば、金属酸化物のコロイド液に導電性物質を混合し、分散することにより得られるが、その金属酸化物と導電性物質との混合比率としては、質量比で70:30~10:90が好ましく、特に50:50~25:75が好ましい。

【0023】金属酸化物のコロイド液の調製は、通常、金属酸化物そのものを直接コロイド液にすることが困難なので、金属粉末と例えば過酸化水素などの酸化剤を含む液とを混合するか、あるいは金属の酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩などを酸化性物質を含む液と混合して調製することが好ましい。

【0024】前記金属酸化物のコロイド液と導電性物質との混合分散にあたっては、スターラー、ボールミル、超音波分散などのいずれの混合手段も採用することができる。また、混合時の温度や時間に関しては、特に限定されることはないが、例えば、0~40 $^{\circ}\text{C}$ で1~12時間程度混合分散することが好ましい。混合分散後の加熱処理は、濾過、遠心分離などにより金属酸化物と導電性物質との混合物を分散液からある程度分離してから行ってもよいし、また、混合分散液をそのまま用いてもよい。

【0025】金属酸化物のコロイド液と導電性物質との

混合物ペーストを前記集電体に塗布する手段としては、特に限定されることはないが、例えば、ロールコーター、アブリケーター、ドクターブレード法などを採用することができる。

【0026】金属酸化物のコロイド液と導電性物質との混合物ペーストを金属箔へ塗布した後、混合物ペースト中の液体分の除去などのために、加熱処理が行われる。この加熱処理の条件としては、特に制限されることはないが、温度は50 $^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、80 $^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、また、450 $^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、300 $^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、時間は1時間以上が好ましく、3時間以上がより好ましく、また、24時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましい。特に導電性物質として炭素材料を用いる場合には、450 $^{\circ}\text{C}$ を超えると炭素の酸化分解反応が生じるので、300 $^{\circ}\text{C}$ 以下で加熱処理を行うことがより好ましい。

【0027】前記のように、金属酸化物のコロイド液に導電性物質を分散させた混合物ペーストを集電体に塗布し加熱処理を施すことによって、集電体の少なくとも一方の面に金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を形成することができる。このようにして形成された複合体層は、活物質層としての作用を有するものであるが、導電性に優れ、大電流での充放電に適する形態になっている。

【0028】上記金属酸化物と導電性物質との複合体層において、導電性物質の表面には、金属酸化物の層(膜)が1nm以上の厚さで存在していることが好ましい。金属酸化物の厚さが1nmより薄いと、金属酸化物の結着作用が低下し、活物質層としての複合体層が集電体から剥離しやすくなったり、電極を曲げる際に活物質層としての複合体層に亀裂が生じやすくなるからである。また、導電性物質の表面を覆う金属酸化物の厚さが厚くなりすぎると、導電性物質の機能が発揮されにくくなり、出力特性が低下するおそれがあるため、10nm以下であることが好ましい。

【0029】加熱処理後の電極は、活物質層としての複合体層の充填性や金属箔などからなる集電体との物理的な結着性を向上させるために加圧処理を施してもよい。加圧処理をするための装置としては、特に制限されることがなく、例えばハンドプレス機、ロールプレス機などが好適に用いられる。また、本発明においては、活物質層としての複合体層の平均厚さを5~50 $\mu\text{m}$ とするが、これは、活物質層としての複合体層の平均厚さが5 $\mu\text{m}$ より薄い場合は、電気化学素子を構成した場合にエネルギー密度が著しく低下して実用性を失い、活物質層としての複合体層の平均厚さが50 $\mu\text{m}$ より厚い場合は、電気抵抗が増大して十分な出力特性が得られなくなるからである。そして、本発明においては、この活物質層としての複合体層を集電体の両面に形成してもよく、

その場合は、それぞれの面の複合体層の平均厚さを5～50  $\mu\text{m}$ にすればよい。

【0030】ここで、本発明の電気化学素子用電極の一例を図面を参照しつつ説明する。図1は本発明の電気化学素子用電極の要部の一例を模式的に示す断面図であり、1は金属酸化物1aと導電性物質1bとの複合体層であり、この複合体層1は金属酸化物1aの連続膜の内部に導電性物質1bが分散された状態で構成され、集電体2上に5～50  $\mu\text{m}$ の平均厚さで形成され、それによって電気化学素子用電極が構成されている。そして、この電気化学素子用電極において、上記複合体層1が活物質層として作用するが、この複合体層1は図示のように集電体2の一方の面に形成される場合だけでなく、集電体2の両面に形成されていてもよい。なお、この図1は電気化学素子用電極の構成を模式的に示すものにすぎず、実際の電気化学素子用電極においては、複合体層1を構成する導電性物質1bは必ずしも図示のように整然と並んでおらず、また、図1では導電性物質1b同士が接触した状態に図示されていたり、導電性物質1bが複合体層1の上面および下面の一部を構成しているかのごとく図示されているが、基本的には導電性物質1bの粒子の周囲に金属酸化物1aが膜状に被覆して、必ずしも図示のような状態になっていない。さらに、図1では複合体層1の上面が平滑面であるかのように図示されているが、複合体層1の加圧成形後はそれに近い状態になるものの、複合体層1の上面は必ずしも図示のような平滑面にはなっていない。そして、電気化学素子用電極の側面も平滑面であるように図示されているが、これは電気化学素子用電極の要部を図示するにあたって、そのように切断した状態に図示したためにすぎない。また、本発明において、金属酸化物の連続膜は、必ずしも緻密で空隙のない膜である必要はなく、充分な結着性が得られる範囲であれば、細孔や空隙を有していても良い。そして、活物質層としての複合体層は、高出力に対応できるようにするために、複合体層内にはバインダーが含有されていないことが望ましいが、出力特性を大きく低下させない範囲であれば、少量のバインダーが含有されていても差し支えない。

【0031】本発明の電極を用いて、二次電池や電気化学キャパシタなどの電気化学素子を構成する場合、対極となる電極や使用する電解質、電気化学素子の構成などによって、上記電極は正極として用いられる場合もあるし負極として用いられる場合もある。本発明の電極を用いた電気化学素子の形状は、円筒形、角形、コイン形などのいずれであってもよく、形状に関して特に制約を受けることはない。そして、電解質としては、電気化学素子の構成に応じて、液状電解質、ゲル状電解質、固体電解質のいずれも用いることができるが、通常、電解液と呼ばれる液状電解質が多量に用いられ、上記電極を正極として用い、その対極となる負極にリチウムやリチウムイオン

の吸蔵・放出が可能な炭素材料を活物質として用い、電気化学素子としてリチウム系の電池を構成する場合には、電解質としては有機溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させた有機電解液が用いられる。

【0032】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて液などの濃度を示す%は、特にその基準を付記しない限り質量%である。

【0033】実施例1

金属バナジウム1gと30%過酸化水素水100mlを混合し、氷浴中で3時間攪拌混合した。これを24時間放置して、五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )がゾル化したコロイド液を得た。この五酸化バナジウムのコロイド液3.8gにアセチレンブラック0.1g、水2gおよびアセトン1gを加え、スターラーで3時間攪拌して混合物ペーストを得た。さらに出力150Wの超音波ホモジナイザーで5分間分散処理をした。この混合物ペーストを平均表面粗さが0.32  $\mu\text{m}$  (Lasertec社製レーザー顕微鏡VL2000で測定)で厚さが15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にアプリケーターを用いて塗布し、120℃で3時間加熱処理して活物質層となる五酸化バナジウムとアセチレンブラックとの複合体層を形成することにより電極を作製した。この活物質層となる複合体層における最終組成は五酸化バナジウム：アセチレンブラック=1：2(質量比)であった。TEM(透過型電子顕微鏡)観察よりアセチレンブラック表面に被覆された五酸化バナジウムの被覆厚さはおよそ2nmであった。マイクロメーターで活物質層としての複合体層の厚さを10箇所測定し、その平均値を求めたところ、活物質層としての複合体層の厚さは平均で15  $\mu\text{m}$ であった。この電極の活物質層としての複合体層の集電体への結着性を調べるため、電極を巻回してみたところ、活物質層としての複合体層の剥離は見られず、活物質層としての複合体層の集電体への結着性が優れていることが確認された。

【0034】上記のようにして作製した電極を直径15mmの円形に打ち抜き、1トン/ $\text{cm}^2$ で加圧処理したものを正極として用い、負極として直径17mmに打ち抜いた金属リチウムを用い、セパレータとして微孔性ポリエチレンフィルムを用い、電解液としてプロピレンカーボネートにLiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度となるように溶解させたものを用いて、直径20mm、高さ1.6mmのコイン形のリチウム二次電池を作製した。

【0035】比較例1

実施例1と同様にして得られた五酸化バナジウムのコロイド液を120℃で3時間加熱処理し、五酸化バナジウムの微粉末を得た。この五酸化バナジウムの微粉末とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを混

合し、五酸化バナジウム：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝38：58：4（質量比）の構成比で電極合剤を調製し、その電極合剤を用いた以外は実施例1と同様に電極の作製を試みたところ、粒子間の結着性が悪く、電極が作製できなかった。そこで、ポリテトラフルオロエチレンの割合を増やし、組成を五酸化バナジウム：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝33：50：17（質量比）に変えて電極を作製した。そして、その電極を用いた以外は実施例1と同様にコイン形のリチウム二次電池を作製した。

#### 【0036】比較例2

電極の活物質層としての複合体層の厚さを平均で60 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様にコイン形のリチウム\*

\*二次電池を作製した。

【0037】上記実施例1および比較例1～2の電池をそれぞれ充電カット電圧4.2V、放電カット電圧2.0Vとして、1mA/cm<sup>2</sup> および50mA/cm<sup>2</sup> の電流密度（正極の単位面積当たりの電流値で表現）で定電流充放電試験を行い、その2サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。なお、ここでいう放電とは、正極にリチウムが挿入される反応を意味し、また表1に示す放電容量は五酸化バナジウムの質量当たりの容量を意味する。

#### 【0038】

#### 【表1】

	放電容量 (mAh/g)	
	放電：1mA/cm <sup>2</sup>	放電：50mA/cm <sup>2</sup>
実施例1	360	300
比較例1	350	0
比較例2	360	120

【0039】表1に示すように、実施例1の電池は50mA/cm<sup>2</sup> という大きい電流密度で放電した場合でも300mAh/gという高容量が得られた。そして、この実施例1の電池の50mA/cm<sup>2</sup> 放電で得られた放電容量は1mA/cm<sup>2</sup> 放電で得られた放電容量の83%に相当した。この実施例1の電池において、このような大きな電流密度で放電した場合でも高容量が得られたのは、電極の活物質層としての複合体層の薄膜化を達成できたこと、また、その複合体層中に絶縁体であるバインダーを添加しなかったこと、さらに、活物質層としての複合体層の厚さを最適化したことなどによるものと考えられる。

【0040】これに対して、バインダーを添加して五酸化バナジウムとアセチレンブラックを混合した電極を正極とする比較例1の電池は、放電時の電流密度が1mA/cm<sup>2</sup> と小さい場合には、実施例1の電池とそれほど変わらない放電容量を示したが、電流密度が50mA/cm<sup>2</sup> と大きくなると、まったく放電することができなかった。また、活物質層としての複合体層の厚さが60 $\mu$ mと本発明で規定する範囲より厚かった比較例2の電

池では、放電時の電流密度が1mA/cm<sup>2</sup> と小さい場合は、実施例1の電池と同等の放電容量を示したが、電流密度が50mA/cm<sup>2</sup> と大きくなると、実施例1の電池に比べて、放電容量が大きく低下した。

#### 【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、バインダーの添加を要することなく、活物質層としての複合体層と金属箔などの集電体との結着性が優れ、かつ大電流密度下でも高い容量を示す高出力対応の電気化学素子用電極を提供することができ、また、その電極を用いることにより、大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

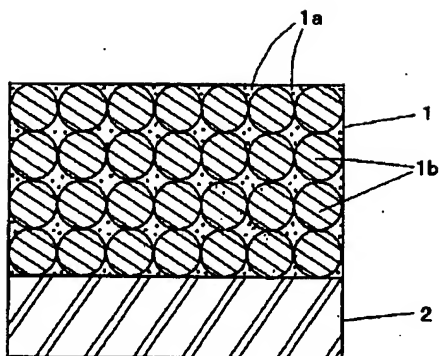
【図1】本発明の電気化学素子用電極の要部の一例を模式的に示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 金属酸化物と導電性物質との複合体層
- 1a 金属酸化物
- 1b 導電性物質
- 2 集電体



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H 0 1 M 4/64

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

10/40

3 0 1 D

F ターム (参考) 5H017 AA03 AS01 CC01 EE01 HH03  
 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AL12 AM03  
 AM07 BJ03 CJ02 CJ08 CJ22  
 DJ07 DJ08 DJ16 EJ01 EJ04  
 HJ04  
 5H050 AA07 AA08 BA16 CA02 CB12  
 DA04 DA10 EA02 EA08 FA17  
 GA02 GA10 GA22 HA04